Irena WOLNIK, Czesław JAWORSKI
ONPMP

Oznaczanie tlenu i pary wodnej w gazowym chlorowodorze

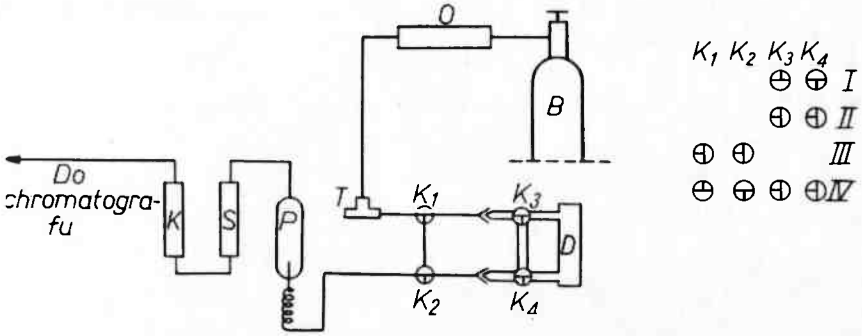
Gazowy chlorowodór stosuje się w pewnych procesach technologicznych przy produkcji elementów półprzewodnikowych. Poprawny przebieg procesu uzależniony jest m.in. od niskiej zawartości wilgoci oraz składników utleniających: O_2, CO_2, normalizowanych zwykle na poziomie 10^{-3}% obj. Niektórzy użytkownicy ograniczają dopuszczalną zawartość w chlorowodorze również tlenku węgla, węglowodorów, azotu, dwutlenku siarki. Przedstawione poniżej metody oznaczania tlenu i pary wodnej są wynikiem pierwszego etapu badań, których celem jest metoda pełnej analizy gazowego chlorowodoru do celów półprzewodnikowych.

OZNACZANIE TLENU

Śladowe ilości tlenu w gazach najłatwiej oznacza się przy użyciu ciągłych analizatorów galwanicznych [1-3]. Znane są również kolorymetryczne metody oznaczania tlenu w gazach obojętnych [4-6]. Z reguły jednak oznaczenie przebiega w środowisku alkalicznym bądź amoniakalnym, co uniemożliwia bezpośrednie wykorzystanie tych metod do oznaczania tlenu w chlorowodorze.

Opierając się na wcześniejszych pracach własnych [7-8] autorzy zastosowali metodę chromatograficzną po uprzednim oddzieleniu chlorowodoru w roztworze wodorotlenku potasu. Uproszczony schemat układu analitycznego przedstawia rys. 1.

Dozownik D przed wmontowaniem w układ napełniano analizowanym chlorowodorem. W tym celu przez dozownik przepuszczano HCl z butli z szybkością ok. 6l/h przez 20-30 min. przy ustawieniu kranów K_3 i K_4 w położeniu I. Po przestawieniu kranów K_3 i K_4 w położenie II przerywano dopływ chlorowodoru, wyrównywano ciśnienie w dozowniku z ciśnieniem atmosferycznym przez chwilowe otwarcie jednego kranu i wymywano z końcówek dozownika resztki chlorowodoru strumieniem suchego wodoru lub azotu. W międzyczasie przepłukiwano układ analityczny czystym wodorem, otrzymanym w układzie oczyszczającym O /Rys. 1/, przez trójnik T, krany K_1 i K_2 w położeniu III, płuczkę P, kolumnę S i kolumnę kumulacyjną K, o po ponownym podłączeniu dozownika D przez krany K_1, K_3, K_4 i K_2 w położeniu IV. Następnie kolumnę kumulacyjną K chłodzono do temperatury ok. 193 K mieszaniną suchego lodu z acetonem i nie przerywając przepływu wodoru przestawiono krany K_3 i K_4 w położenie I. Chlorowodór przenoszony strumieniem wodoru pochłaniany był w płuczce P, tlen zaś zatrzymywany w kolumnie kumulacyjnej K. Po przepuszczeniu 300 cm^3 wodoru kolumnę K łączono poprzez zawór dozujący chromatografu z układem chromatograficznym, przerywano chłodzenie i szybko podwyższano temperaturę kolumny do 363 K. Desorbujący z kolumny tlen przenoszony był w strumieniu wodoru do układu chromatograficznego.



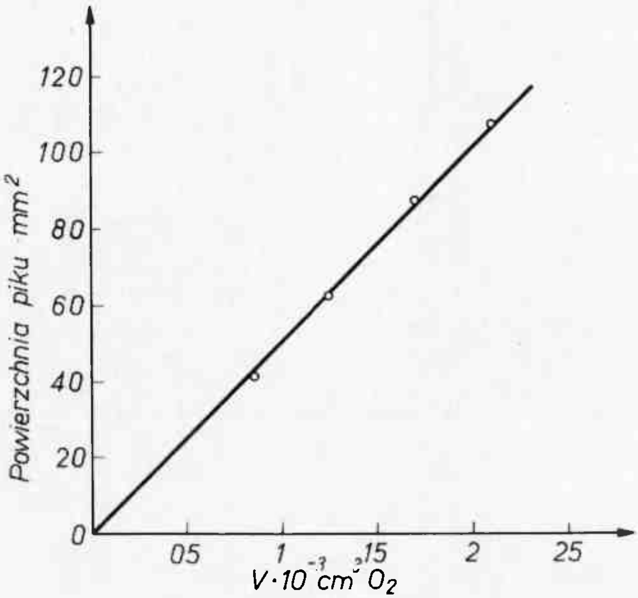
Rys. 1. Schemat układu analitycznego. K_1, K_2 - krany trójdrożne; T - metalowy trójnik z końcówką przystosowaną do wprowadzania próbek tlenu ze strzykawki; D - szklany dozownik o pojemności 50 cm^3 z dwoma kranami trójdrożnymi K_3 i K_4 oraz końcówkami do połączeń na szlif; P - szklana spiralna płuczka, wypełniona 150 cm^3 20% KOH; S - szklana kolumna z żelem krzemionkowym; K - kolumna kumulacyjna, wykonana z rurki miedzianej o długości 30 cm i średnicy wewnętrznej 4 mm, wypełniona sitami molekularnymi 13 X o granulacji 60-80 mesh; O - układ oczyszczający wodór; B - butla z zaworem.

Warunki analizy chromatograficznej:
Chromatograf Pye - Unicam, model 104
Detektor - katarometr
Kolumny chromatograficzne o długości 2,1 m i średnicy wewnętrznej 4 mm, wypełnione sitami molekularnymi 5A o granulacji 80-100 mesh.
Prąd mostka - 240 mA.
Gaz nośny - wodór
Szybkość przepływu gazu nośnego - 45 cm^3/min.

Określono doświadczalnie objętość wodoru niezbędną do przeprowadzenia do kolumny kumulacyjnej całej ilości tlenu z próbki 50 cm^3 HCl. Wynosi ona w przyjętych warunkach analizy 270 cm^3, objętość zaś retencji tlenu tj. objętość wodoru, którą można przepuścić przez kolumnę kumulacyjną bez zdesorbowania zatrzymanego tlenu - 340 cm^3. Gaz nośny - wodór - oczyszczano w układzie oczyszczającym O /rys. 1/, składającym się z następujących części połączonych szeregowo: zbiornika z katalizatorem palladowym, kolumny z sitami molekularnymi 13X oraz trzech miedzianych wężownic, wypełnionych sitami molekularnymi 13X o granulacji 0,297 - - 0,420 mm, zanurzonych w ciekłym powietrzu. Taki system oczyszczania zapewnia otrzymanie czystego wodoru o zawartości: O_2, N_2, CO_2, CO i CH_4 poniżej 0,1 ppm i punkcie rosy poniżej 203 K.

Krzywą cechowania /rys. 2/ sporządzono w warunkach kumulacji wstrzykując przez trójnik T próbki powietrza /z butli/ za pomocą strzykawki o pojemności 0,01 cm^3. Zależność powierzchni pików od objętości tlenu jest prostoliniowa w badanym zakresie: 0,00085 - 0,0021 cm^3 O_2.

Dolna granica oznaczalności w wybranych warunkach analizy i przy pojemności dozownika 50 cm^3 wynosi ok. 0,001% obj. O_2. Obliczone na podstawie analizy statystycznej odchylenie standardowe $S = 8 \cdot 10^{-5}$ a względne odchylenie standardowe S_1 = = 0,059 przy stężeniu O_2 w HCl $\bar{x}$ = 0,0014%.



Rys. 2. Krzywa cechowania

OZNACZANIE PARY WODNEJ

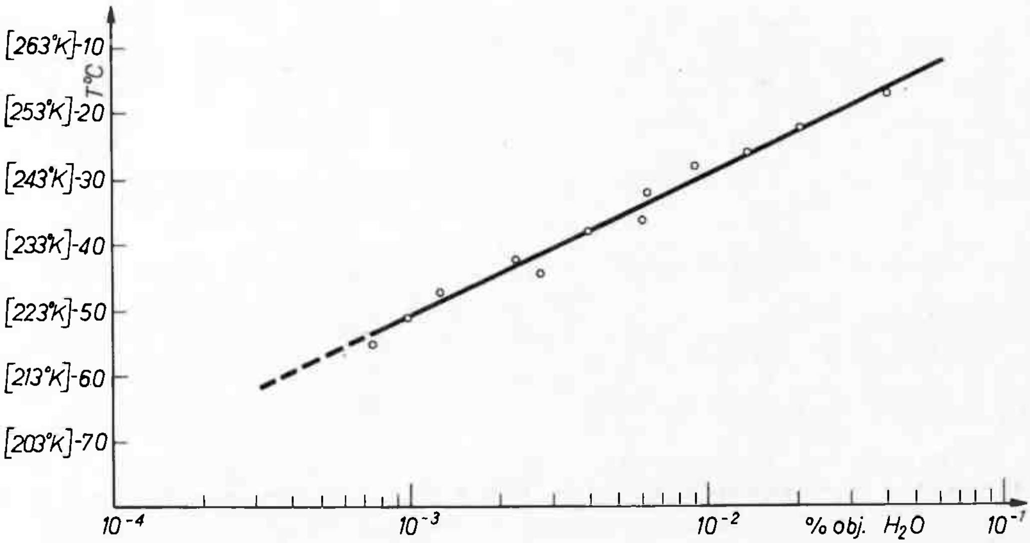
Oznaczanie oparto na metodzie punktu rosy wykorzystując do tego celu przyrząd, stosowany do pomiaru punktu rosy wodoru, azotu, powietrza i gazów szlachetnych /_9_/. Cylinder chłodzący przyrządu, stanowiący lustro, na którym obserwuje się kondensującą parę wodną, pokryto galwanicznie warstwą złota w celu ochrony przed korodującym działaniem chlorowodoru.

Wilgotność gazowego chlorowodoru oznaczali metodą punktu rosy Erajzer i Kaganskij /_10_/ oraz Szatałow i Lewinskij /_11_/. Zamieszczona w pracy Szatałowa krzywa zależności temperatury kondensacji dwuskładnikowego układu gazowego: HCl - H_2 od wilgotności chlorowodoru zaczyna się /od strony małych stężeń H_2O/ przy zawartości wilgoci ok. 0,1 g/m^3 /ok. 0,01% obj./. Wobec braku danych tabelarycznych w zakresie mniejszych wilgotności chlorowodoru krzywą kondensacji wyznaczono doświadczalnie. W tym celu zbudowano układ doświadczalny /_12_/, umożliwiający ciągłe domieszkowanie suchego chlorowodoru znaną ilością pary wodnej. Łączono w układzie dwa strumienie gazów: jeden - suchego chlorowodoru, płynącego z szybkością 20-30 l/h i drugi - azotu lub argonu o znanej wilgotności, płynącego z szybkością 0,5 - 0,8 l/h. Chlorowodór z butli przepuszczano przez płuczkę wypełnioną około 100% kwasem siarkowym.

Do zatrzymywania śladów SO_3, które mogłyby być unoszone z płuczki z kwasem siarkowym zastosowano szklaną wężownicę, zanurzoną w mieszaninie chłodzącej o

temperaturze ok. 193 K. Osiągano w ten sposób osuszenie HCl do punktu rosy poniżej 203 K. Po połączeniu obu strumieni gazów otrzymywano chlorowodór, zawierający znane ilości pary wodnej oraz 2-3% gazu obojętnego. Sprawdzono doświadczalnie, że taka zawartość gazu obojętnego w chlorowodorze nie wpływa na temperaturę kondensacji mieszaniny: H_2O - HCl przy zawartości pary wodnej ok. 0,01%; punkt rosy chlorowodoru /245 K/ nie ulegał zmianie po wprowadzeniu do HCl 3% suchego argonu o punkcie rosy poniżej 203 K.

Zmierzonym punktem rosy chlorowodoru przyporządkowano odpowiadające im wilgotności. Zależność tę przedstawia krzywa kondensacji /rys. 3/, sporządzona w układzie: temperatura kondensacji - logarytm wilgotności chlorowodoru w % obj. H_2O. Krzywa w badanym zakresie: 0,0008 - 0,07% obj. H_2O, ma przebieg prostoliniowy.



Rys. 3. Izobaryczna krzywa kondensacji dwuskładnikowego układu gazowego: H_2O - - HCl

Do oznaczania pary wodnej w gazowym HCl króciec wlotowy przyrządu /9/ należy połączyć rurką ze stali nierdzewnej z reduktorem butli chlorowodorowej. Rurka, przez trójnik z zaworem lub kran trójdrożny, powinna być połączona ze źródłem suchego gazu obojętnego. Przy odpowiednim ustawieniu kranu trójdrożnego cały układ pomiarowy przedmuchuje się przez ok. 15 min. suchym gazem, po czym - po przestawieniu kranu trójdrożnego - przepuszcza się przez przyrząd chlorowodór z szybkością 0,5 - 1 l/min. Po dokonaniu pomiaru punktu rosy chlorowodoru należy przerwać przepływ HCl a przyrząd przepłukać suchym gazem.

Średni błąd procentowy oznaczenia wynosi ok. 10%, a odchylenie standardowe i względne odchylenie standardowe odpowiednio: $S = 0,001$, $S_1 = 0,10$ przy zawartości H_2O w HCl $\bar{x} = 0,01\%$ obj.

Otrzymany wynik oznaczenia nie jest równoznaczny z zawartością wilgoci w ciekłym chlorowodorze w butli. Na podstawie ogólnego przebiegu izobarycznych

krzywych kondensacji i wrzenia układów dwuskładnikowych można sądzić, że zawartość wilgoci w ciekłym chlorowodorze będzie większa niż w pozostającej z nim w równowadze fazie gazowej.

Literatura

1. Hersch P.: Bryt. Patent Nr 707323 1954 oraz Nr 750254 1956.
2. Todt F.: Elektrochemische Sauerstoffmessungen. Walter de Gruyter und Co. Berlin 1958.
3. Wacławik J., Waszak S.: Polski patent Nr 100683, 1963.
4. Waszak S., Wacławik J.: Analiza gazów, PWT, Warszawa 1956.
5. Wacławik J., Waszak S.: Polski Patent Nr 44401, 1960.
6. Seris, Vernolte, Klein, Clave: Chimie Anal. 42, 200, 1960.
7. Wolnik I.: Chromatograficzna metoda analizy argonu o wysokiej czystości. Sprawozdanie wewnętrzne ONPMP, 1971.
8. Wolnik I., Wiśniewski R.: Oznaczanie śladowych zanieczyszczeń w mieszaninie H_2-PH_3. Sprawozdanie wewnętrzne ONPMP, 1972.
9. Jaworski Cz., Grabiec Z.: Wzór użytkowy Nr 18841 kl. 421.
10. Брайзер Л.Н., Каганский И.М.: Заводская лаборатория 33, 119, 1967
11. Шаталов В.И., Левинский М.И.: Заводская лаборатория 35, 383, 1969
12. Jaworski Cz., Wolnik I., Wiśniewski R.: Oznaczanie pary wodnej w gazowym chlorowodorze. Sprawozdanie wewnętrzne ONPMP, 1973.